



# アモルファスFe-B粒子を用いたポリマー複合体の電磁波吸収特性

著者	榛葉 和晃
号	58
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第004874号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/58952">http://hdl.handle.net/10097/58952</a>

氏名	しんば かずあき 榛 葉 和 晃
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 25 年 9 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学位論文題目	アモルファス Fe-B 粒子を用いたポリマー複合体の電磁波吸収特性
指導教員	東北大学教授 杉本 諭
論文審査委員	主査 東北大学教授 杉本 諭 東北大学教授 牧野 彰宏 東北大学教授 鈴木 茂

## 論文内容要旨

### 第 1 章

電磁干渉といった電磁波によって生じる様々な問題を解決に貢献する電磁波吸収体には、近傍界に対応したノイズ抑制体(NSS)と遠方界に対応したインピーダンス整合型電磁波吸収体(IMMA)がある。両者に用いられる材料としては、炭素含有スチロール、スピネルフェライト焼結体、鉄系金属やスピネルフェライトの軟磁性粒子を用いたポリマー複合体が実用化されている。特に、軟磁性粒子を用いたポリマー複合体は形状の自由性や薄型性から幅広く利用されている。一方、近年の電子機器における電磁ノイズの高周波化や UHF 帯の通信電波の増加から、NSS には機能周波数の高周波化が、IMMA には UHF 帯に対応した薄型化が要求されている。このため、電磁波吸収体に用いられる軟磁性粒子のポリマー複合体にも、UHF 帯以上の帯域における比透磁率の増加が求められている。本論文では、高い比透磁率の期待されるアモルファス Fe-B 粒子に着目し、高充填化や高電気抵抗化の観点からそのポリマー複合体を作製し、高周波磁気特性と電磁波吸収特性を調査した。さらに、より微細な磁性粒子との混合や、アモルファス Fe-B 粒子への表面処理によりポリマー複合体における比透磁率と電磁波吸収特性の向上を試みた。本論文はこれらの研究成果についてまとめたものであり、全編 6 章からなる。

### 第 2 章

本章では、アモルファス Fe-B 粒子の作製とそのポリマー複合体の特性について述べている。アモルファス Fe-B 粒子の作製は、水溶液中で強還元剤により Fe イオンを急速に還元しアモルファス状の粒子として析出させる直接還元法を用いた。相の同定には X 線回析、磁気測定には VSM、組織観察には SEM および FE-SEM, TEM を用いた。作製した粒子を用いたポリマー複合体の比透磁率、比誘電率は、同軸管法によりベクトルネットワークアナライザを用いて 0.1 ~ 10 GHz の帯域で測定した。電磁波吸収特性の評価方法として、NSS に対してはマイクロストリップラインにより測定した伝送特性からノイズ抑制特性  $\Delta P_{\text{loss}}/P_{\text{in}}$  を評価した。このとき、市販の NSS(Fe-Si-Al

扁平粉のポリマー複合体)も同じ条件で測定し比較した。IMMA に対しては同軸管法により測定した高周波磁気特性から反射損失  $RL$  を算出して評価を行った。このとき、 $RL$  が -20 dB 以下となる状態を電磁波吸収特性が得られた状態とし、そのときの周波数と厚さ(整合周波数、整合厚さ)の積である  $fd$  値を用いて薄型性の評価を行った。

直接還元法により表皮深さ以下となる平均粒径  $0.35\ \mu\text{m}$  のアモルファス Fe-B 粒子(AFBS)が得られた。AFBS を用いたポリマー複合体(AFBS/ポリマー複合体)は、粒子の充填率  $q$  が 53 ~ 61 vol.% の条件において 1 GHz 以上の共鳴周波数を有し、表 1 に示すようにその帯域において Fe-Si-Al 扁平粉や  $\alpha$ -Fe 粒子を用いたポリマー複合体と比較して高い比透磁率を示す

表 1 各ポリマー複合体の比透磁率

ポリマー複合体	$\mu'_r$			$\mu''_r$ 3 GHz
	0.3 GHz	1 GHz	3 GHz	
$\alpha$ -Fe	7	7	2	3
Fe-Si-Al	12.8	4.2	0.7	3.5
AFBS	9.6 ~ 11.5	7.6 ~ 9.1	2.0 ~ 4.9	4.5 ~ 5.8

ことを明らかにした。一方で、AFBS を高充填したポリマー複合体( $q > 55\ \text{vol.}\%$ )の比透磁率は、Braggeman 則から期待される計算値よりも低くなった。これは AFBS 同士の接触による導通・渦電流損失が原因と考えられる。

AFBS/ポリマー複合体は、NSS として Fe-Si-Al 扁平粉を用いた市販の NSS よりも 3.8 GHz 以上で高いノイズ抑制特性  $\Delta P_{\text{loss}}/P_{\text{in}}$  を示した。IMMA としても、 $fd$  値が 2.8 GHz·mm と既報の材料よりも UHF 帯で薄型となり、かつ反射損失  $RL$  も -20 dB 以下となる良好な電磁波吸収特性を示した。以上から、AFBS を用いることで、ポリマー複合体の比透磁率の増加とともに、NSS の機能周波数上昇、IMMA の薄型化が可能となることを見出した。

### 第3章

本章では、微細な粒子と混合することでポリマー複合体における磁性粒子の高充填化による比透磁率の増加を検討し、アモルファス Fe-B 粒子の微細化と、AFBS と微細粒子の混合粒子を用いたポリマー複合体の特性について述べている。評価方法は第 2 章と同様である。

直接還元法において Pt イオンと PVP を添加することで、平均粒径が  $0.1\ \mu\text{m}$  の微細なアモルファス Fe-B 粒子(FAFB)が得られた。AFBS と FAFB の混合粒子を用いたポリマー複合体は、AFBS/ポリマー複合体に比べて、粒度分布が広がることで充填率  $q$  が 62 vol.% が向上し、0.14 ~ 1.4 GHz における比透磁率が  $\mu'_{r0.3\text{GHz}} = 11.8$ ,  $\mu'_{r1\text{GHz}} = 9.3$ ,  $\mu''_{r\text{max}} = 6.4$  と増加した。しかし、共鳴周波数が低下し、それ以上の帯域では比透磁率が低下した。比透磁率の低下に伴い NSS とした場合のノイズ抑制特性も低下した。一方で、IMMA とした場合、

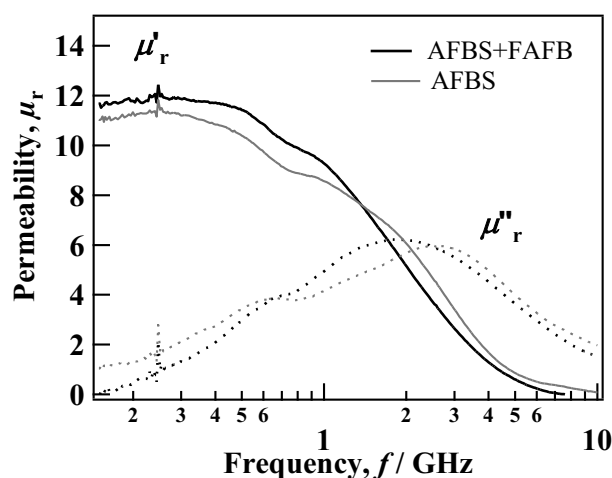


図 1 AFBS と FAFB の混合粒子を用いたポリマー複合体の比透磁率の周波数依存性

$fd$  値が 2.6 GHz・mm と AFBS/ポリマー複合体よりも UHF 帯において薄型となり、 $RL$  も -20 dB 以下となる良好な電磁波吸収特性を示した。以上から、AFBS と FAFB の混合粒子を用いることで、AFBS/ポリマー複合体に比べ 0.14~1.4 GHz における比透磁率の増加と IMMA のさらなる薄型化が可能となることを見出した。

#### 第4章

本章では、電気抵抗率の高い磁性ナノ粒子と AFBS との混合による高充填時のポリマー複合体における導通・渦電流損失抑制と比透磁率の増加を検討し、AFBS と微細 Ni-Zn フェライト粒子の混合粒子を用いたポリマー複合体の特性について述べている。Ni-Zn フェライト粒子の作製は、バルクと同等の磁気特性を有し分散性の良いナノ粒子が得られるグリコサーマル法により行った。評価方法は第2章と同様である。

グリコサーマル法により平均粒径 20 nm の Ni-Zn フェライト粒子(NZFN)が得られた。図2に示すように AFBS と NZFN を混合することで、比透磁率が AFBS 単独の場合より増加し、共鳴周波数は低下した。この起因は微細な NZFN が AFBS 間に入り込み反磁界を低減させることによるものであると考察している。このとき、全粒子中における NZFN の割合  $n$  が 10 mass%の条件において最も高い比透磁率を示した。これは  $n$  の増加に伴いポリマー複合体の飽和磁化が低下するため、ある割合において比透磁率が最大となったと考えられる。AFBS と NZFN の混合粒子( $n = 10 \text{ mass\%}$ )を用いたポリマー複合体は、充填率  $q$  が 53~62 vol.%の条件において、1 GHz 以上の共鳴周波数を有し、表2に示すようにその帯域において Fe-Si-Al 扁平粉や $\alpha$ -Fe 粒子を用いたポリマー複合体よりも高い比透磁率を示した。さらに、NZFN との混合によりポリマー複合体の電気抵

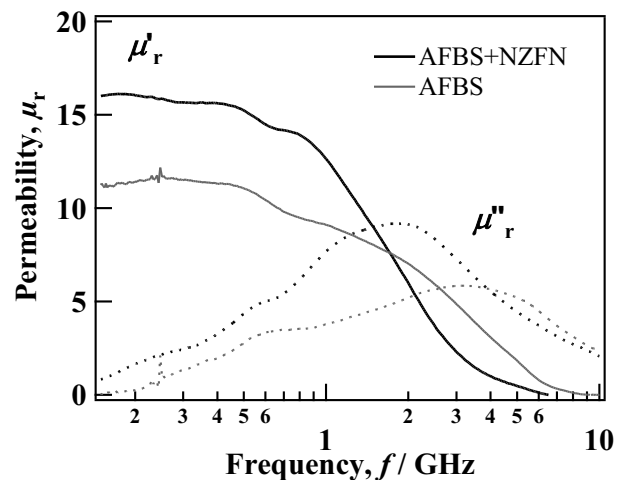


図2 AFBS と NZFN の混合粒子を用いたポリマー複合体の比透磁率の周波数依存性

表2 各ポリマー複合体の比透磁率

ポリマー複合体	$\mu'_r$			$\mu''_r$ 3 GHz
	0.3 GHz	1 GHz	3 GHz	
$\alpha$ -Fe	7	7	2	3
Fe-Si-Al	12.8	4.2	0.7	3.5
AFBS	9.6~11.5	7.6~9.1	2.0~4.9	4.5~5.8
AFBS+NZFN ( $n = 10 \text{ mass\%}$ )	12.6~15.6	9.6~12.6	1.5~2.2	6.8~7.6

抗率が増加し、充填率の高いポリマー複合体における比透磁率と Braggeman 則より期待される計算値との差が低下した。これは、NZFN との混合により AFBS 間の渦電流損失が改善されたためと考えられる。

さらに、AFBS と NZFN の混合粒子( $n = 10 \text{ mass\%}$ )を用いたポリマー複合体は、NSS として AFBS/ポリマー複合体よりも 3.6 GHz 以上において高い  $\Delta P_{\text{loss}}/P_{\text{in}}$  を示した。IMMA としても  $fd$  値が 2.2 GHz・mm とさらに薄型で、 $RL$  が -20 dB 以下となる良好な電磁波吸収特性を示した。以上から、AFBS と NZFN の混合粒子を用いるこ

とでポリマー複合体の比透磁率の増加と、NSS の機能周波数とノイズ抑制特性の上昇、IMMA のさらなる薄型化が可能となることを見出した。

## 第5章

本章では、AFBS を酸化物で被膜することで、高充填時のポリマー複合体における導通・渦電流損失の完全な抑制を検討し、酸化物で被膜された AFBS(複合粒子)の作製とそのポリマー複合体の特性について調査している。複合粒子の作製は、粒子表面にスピネルフェライト膜を直接形成できるフェライトめっき法で行った。評価方法は第2章と同様である。

フェライトめっき法により、粒子のみの圧粉体における電気抵抗率が AFBS より一桁以上高い複合粒子(AFC)の作製に成功した。しかし、AFC は AFBS より磁化が低下し、ポリマー複合体における比透磁率も低い値を示した。これに伴い、AFC を用いたポリマー複合体は、NSS、IMMA としての電磁波吸収特性が AFBS や AFBS と NZFN の混合粒子を用いたポリマー複合体より低下した。一方で、AFC を用いたポリマー複合体は、AFBS や AFBS と NZFN の混合粒子を用いたポリマー複合体よりも高い電気抵抗率を示した。これに伴い、図3に示したように粒子を高充填したポリマー複合体における比透磁率の実測値と Braggeman 則より期待される計算値との差 $\Delta\mu_r$ がほぼ0となった。以上から AFC を利用することで、粒子を高充填した際に生じる導通と渦電流損失に伴う比透磁率の低下を抑制することが可能であることを見出した。

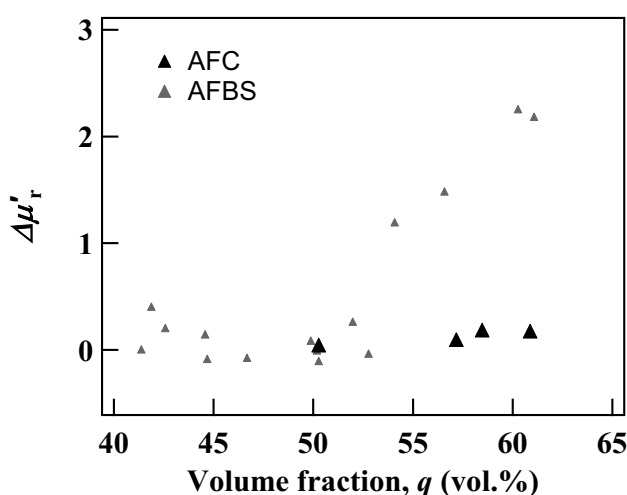


図3 各ポリマー複合体における充填率と比透磁率の実測値と計算値の差 $\Delta\mu_r$ の関係

## 第6章

本章では本論文の総括を述べている。

NSS における機能周波数の高周波化と IMMA における UHF 帯に対応した薄型化を実現させる方法として、アモルファス Fe-B 粒子の有効性を示した。さらに、微細 Ni-Zn フェライト粒子との混合や複合化によって、そのポリマー複合体の特性をさらに向上できることを明らかにした。

# 論文審査結果の要旨

様々な電磁波問題の解決に貢献する電磁波吸収体には、近傍界に対応したノイズ抑制体(NSS)と遠方界に対応したインピーダンス整合型電磁波吸収体(IMMA)がある。近年の電子機器における電磁ノイズの高周波化や UHF 帯の通信電波の増加から、NSS には機能周波数の増加が、IMMA には UHF 帯に対応した薄型化が要求されている。このため電磁波吸収体に用いられる軟磁性粒子のポリマー複合体にも、UHF 帯以上の帯域における比透磁率の増加が求められている。本研究では、高い比透磁率が期待されるアモルファス Fe-B 粒子に着目し、高充填化や高電気抵抗化の観点からそのポリマー複合体を作製し、高周波磁気特性と電磁波吸収特性を調べた。本論文はこれらの研究成果についてまとめたものであり、全編 6 章からなる。

第 1 章は、序論であり本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章では、アモルファス Fe-B 粒子の作製とそのポリマー複合体の特性について述べている。まず、直接還元法により表皮深さサイズ以下となる平均粒径  $0.35\ \mu\text{m}$  のアモルファス Fe-B 粒子(AFBS)を得た。AFBS を用いたポリマー複合体(AFBS/ポリマー複合体)は 1 GHz 以上の共鳴周波数を有し、その帯域において Fe-Si-Al 扁平粉や $\alpha$ -Fe 粒子を用いたポリマー複合体より高い比透磁率を示した。さらに、本ポリマー複合体が、NSS として Fe-Si-Al 扁平粉を用いた市販の NSS よりも 3.8 GHz 以上で高いノイズ抑制特性 $\Delta P_{\text{loss}}/P_{\text{in}}$ を、IMMA としても  $fd$  値が 2.8 GHz $\cdot$ mm と既報の材料よりも UHF 帯で薄型となり、かつ反射損失  $RL$  も -20 dB 以下となる良好な電磁波吸収特性を示すことを見出している。

第 3 章では、AFBS をさらに微細なアモルファス Fe-B 粒子と混合させ、その混合粒子を用いたポリマー複合体の特性について調べている。直接還元法において Pt イオンと PVP を添加することで、平均粒径が  $0.1\ \mu\text{m}$  と微細なアモルファス Fe-B 粒子(FAFB)が得られた。また、AFBS と FAFB を混合し粒度分布を広くすることで、AFBS/ポリマー複合体よりも磁性粒子の充填率が増加し、0.14 ~ 1.4 GHz における比透磁率も高くなることを明らかにした。さらに、本ポリマー複合体を IMMA とした場合、 $fd$  値が 2.6 GHz $\cdot$ mm と AFBS/ポリマー複合体の場合よりも UHF 帯において薄型となり、 $RL$  も -20 dB 以下と良好な電磁波吸収特性が得られることも見出している。

第 4 章では、AFBS と微細 Ni-Zn フェライト粒子の混合粒子を用いたポリマー複合体の特性について述べている。グリコサーマル法により平均粒径が 20 nm の Ni-Zn フェライト粒子(NZFN)を得た。AFBS と NZFN の混合により比透磁率が AFBS 単独の場合より増加したが、その起因が微細な NZFN が AFBS 間に入り込み反磁界を低減させることによるものであると考察している。さらに、AFBS と NZFN の混合粒子を用いたポリマー複合体は、NSS として AFBS/ポリマー複合体よりも高い $\Delta P_{\text{loss}}/P_{\text{in}}$ を示し、IMMA としても  $fd$  値が 2.2 GHz $\cdot$ mm とさらに薄型で  $RL$  も -20 dB 以下となる良好な電磁波吸収特性を示すことを明らかにしている。

第 5 章では、酸化物で被覆された AFBS(複合粒子)の作製とそのポリマー複合体の特性について述べている。フェライトめっき法により、AFBS より電気抵抗率が一桁以上高い複合粒子(AFC)の作製に成功した。さらに AFC を用いたポリマー複合体も AFBS/ポリマー複合体より高い電気抵抗率を示したことから、AFC の利用によって粒子を高充填化した際に生じる導通と渦電流損失に伴う比透磁率の低下を抑制することが可能であることを見出した。

第 6 章は、本論文を総括した結論である。

以上要するに本論文は、NSS における機能周波数の増加と IMMA における薄型化を実現させる方法として、アモルファス Fe-B 粒子の有効性を示すだけでなく、微細な粒子との混合や複合化によって、そのポリマー複合体の特性をさらに向上できることを明らかにしたものであり、知能デバイス材料学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。